

FOAMED POLYURETHANE ELASTOMER SHEET AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP11246695
Publication date: 1999-09-14
Inventor(s): FURUKAWA KAZUKI
Applicant(s): NISSHINBO IND INC
Requested Patent: JP11246695
Application Number: JP19980348145 19981208
Priority Number(s):
IPC Classification: C08J9/02; B32B5/18; B32B25/04; B32B27/40; C08G18/24; C08K5/16; C08L75/04
EC Classification:
Equivalents: JP3094126B2

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide foamed polyurethane elastomer sheet that has the cushioning properties as well as moisture permeability and waterproofness because it has the non-foaming surface layer.

SOLUTION: A polyurethane prepolymer that is prepared from organic polyisocyanate and polyol and bears the NCO terminals in which the content of free-NCO is 3.5-7.5% is mixed with 2-pyrrolidone and the mixture is formed to sheets. Then, the sheet form mixture is foamed and cured by treating it with steam, thus, the sheet has at least one of unfoamed surface. In the production, the NCO-terminal prepolymer prepared from an organic polyisocyanate and polyol is mixed with 2-pyrrolidone and the mixture is formed to sheets on the base material, for example, paper, film, knitted fabric, woven or nonwoven fabric, finally the sheet mixture is brought into contact with steam to effect foaming and curing of the sheet.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The foaming polyurethane elastomer sheet which is a sheet which is obtained from the organic poly isocyanate and polyol and is obtained by contacting a steam into this sheet-like mixture and making it foam and harden after the isolation NCO's mixing 3.5 - 7.5% of prepolymer, and 2-pyrrolidone at the End NCO and forming this mixture in the shape of a sheet, and is characterized by the thing of this sheet for which it has a non-foamed surface layer at least at one side.

[Claim 2] The foaming polyurethane elastomer sheet according to claim 1 whose organic poly isocyanate is the mixture of - diphenylmethane diisocyanate, or 4 and 4 '4, 4'-diphenylmethane diisocyanate and its carbodiimide denaturation object.

[Claim 3] The foaming polyurethane elastomer sheet according to claim 1 whose polyol is the diol of functional-group number =2.

[Claim 4] The foaming polyurethane elastomer sheet according to claim 3 the molecular weight of whose diol is the thing of 1,000-3,000.

[Claim 5] The foaming polyurethane elastomer sheet according to claim 1 whose mixing ratios of a prepolymer and 2-pyrrolidone are 100:5-100:30.

[Claim 6] The foaming polyurethane elastomer sheet according to claim 1 whose thickness after making it foam and harden is 0.3-1.5mm.

[Claim 7] The manufacture approach of the foaming polyurethane elastomer sheet characterized by contacting a steam into this sheet-like mixture and making it foam and harden after supplying the organic poly isocyanate, the prepolymer of the end NCO obtained from polyol, and mixture with 2-pyrrolidone on base materials, such as a paper system, a film system, a knitted fabric system, a textile-fabrics system, or a nonwoven fabric system, and forming them in the shape of a sheet.

[Claim 8] The manufacture approach of the foaming polyurethane elastomer sheet according to claim 7 continuously formed by moving a base material relatively to the source of supply of the mixture of the prepolymer of End NCO and 2-pyrrolidone which are obtained from the organic poly isocyanate and polyol in the above-mentioned sheet-like mixture.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the foaming polyurethane elastomer sheet characterized by the thing [having a non-foamed surface layer] at least at one side in more detail about a foaming polyurethane elastomer sheet.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, since the fizz urethane elastomer sheet is known for having the descriptions, such as flexibility and extensibility, and air bubbles are in the interior of a sheet, it has cushioning properties and heat retaining property, and is the ingredient used for clothing etc. in many cases.

[0003] Although many things to depend on a material with moisture permeability and waterproofness were appearing in the field of clothing in recent years, these materials needed to be used combining other ingredients with cushioning properties with moisture permeability and waterproofness, in order not to have cushioning properties since it is a blanket-like object, but to give cushioning properties.

[0004] Since a fizz urethane elastomer sheet had air bubbles as mentioned above, it had cushioning properties, but since these air bubbles had led to sheet both sides (it is free passage nature), there is no waterproofness, therefore it was used as a cushioning material.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] When it was a non-foamed layer mostly, it could have moisture permeability, but a thing whose surface layer (skin) of a fizz urethane elastomer sheet has waterproofness and for which a steam is contacted was required for the sheet front face, and since it was unavoidable to manufacture of a fizz urethane elastomer sheet that air bubbles are generated also on a front face in this case, it was difficult for it to create such a fizz urethane elastomer sheet that has a non-foamed surface layer mostly.

[0006] Since it had a non-foamed surface layer, this invention had moisture permeability and waterproofness, and was made for the purpose of offering a fizz urethane elastomer sheet suitable as materials, such as clothing, and its manufacture approach while canceling the difficulty of the above conventional techniques and having cushioning properties.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The configuration of the fizz urethane elastomer sheet which this invention adopted in order to solve the above-mentioned problem It is obtained from the organic poly isocyanate and polyol. The isolation NCO% at the End NCO 3.5 - 7.5% of prepolymer, After mixing 2-pyrrolidone and forming this mixture in the shape of a sheet, a steam is contacted into this sheet-like mixture. It is the sheet obtained by making it foam and harden, and is characterized by the thing of this sheet for which it has a non-foamed surface layer at least at one side. Moreover, the configuration of the manufacture approach of the fizz urethane elastomer sheet which this invention adopted The organic poly isocyanate and the prepolymer of the end NCO obtained from polyol, After forming mixture with 2-pyrrolidone in the shape of a sheet on base materials, such as a paper system, a film system, a knitted fabric system, a textile-fabrics system, or a nonwoven fabric system, a steam is contacted into this sheet-like mixture and it is characterized by making it foam and harden.

[0008] In addition, it is not foaming into the word of "the non-foamed surface layer" in explanation of this invention of this specification, or even if it is foaming, it means the surface layer which has waterproofness substantially, and means that a consistency is specifically a three or more 1.0 g/cm surface layer.

[0009]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0010] The organic poly isocyanate for manufacturing the prepolymer of the end isocyanate (NCO) used by this invention Although you may be the thing of which types, such as an aliphatic series system, an alicyclic system, aromatic series systems, and such mixed stock Using the mixture of 4 and 4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), or a MDI and its carbodiimide denaturation object especially It is desirable from a viewpoint that an ERASU tick with properties, such as a high elasticity recovery factor, low expanding stress, and low expanding

distortion, and the foaming sheet of soft aesthetic property can be obtained.

[0011] Moreover, as polyol for manufacturing the prepolymer of the end NCO used by this invention, it is desirable a well-known thing and this polyol uses the diol whose number of functional groups is 2 although polyols, such as a polyether system, a polyester system, the poly caprolactam system, and a polycarbonate system, can specifically be used, and, as for this diol, it is desirable that that molecular weight is the thing of 1,000-3,000.

[0012] The reason nil why the above diols are desirable, by using the diol whose number of functional groups is 2 When it becomes generable [a straight chain-like prepolymer] and molecular weight uses 1,000 to 3,000 diol It is because the ERASU tick which becomes generable [the prepolymer which can form the soft segment which was rich in flexibility], and has properties, such as a high elasticity recovery factor, low expanding stress, and low expanding distortion, too, and the foaming sheet of soft aesthetic property can be obtained.

[0013] Although the prepolymer of the end NCO used by this invention is compoundable by making the above-mentioned organic poly isocyanate and polyol react according to a known approach, it is [isolation NCO% in this prepolymer] desirable that they are the range of 3.5 - 7.5% and within the limits which it says preferably are 4.0 - 7.0%. It is because there is a possibility that foaming and hardening become very slow, and expansion ratio will become high if higher than 7.5%, and a surface layer may free-passage-ize even if it will contact a prepolymer and a steam, if NCO% is lower than 3.5%.

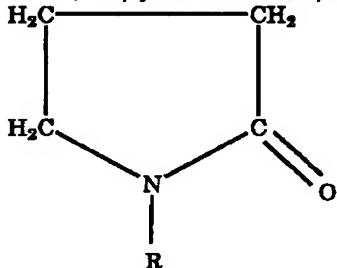
[0014] In order to make isolation NCO% in the above-mentioned prepolymer into the range of 3.5 - 7.5%, they are the following formulas [a formula 1].

$$\text{NCO}\% = \frac{(\text{有機ポリイソシアネートのモル数}) - (\text{ポリオールモル数}) \times \text{NCOの分子量}(42) \times 2}{\text{有機ポリイソシアネートの重量} + \text{ポリオールの重量}} \times 100$$

What is necessary is for it to be alike, and to compute the mixed weight ratio of the above-mentioned organic poly isocyanate and polyol by following, to mix both, and just to make it react.

[0015] 40-100 degrees C of ambient temperature when compounding the above-mentioned prepolymer are 60-80 degrees C still more preferably preferably, and synthetic time amount is 1 - 2 hours still more preferably preferably for 1 to 24 hours.

[0016] Moreover, a foam stabilizer, an ultraviolet-rays adsorbent, an antioxidant, or a reaction modifier can also be suitably added after compounding the above-mentioned prepolymer if needed as an additive. On the other hand, 2-pyrrolidone (alpha-pyrrolidone) used by this invention is a formula [** 1].



It comes out and is the intramolecular dehydrate of omega-amino acid with the compound shown.

[0017] Usually, although a metal catalyst like a dibutyl tin JIRAU rate or an amine catalyst like triethanolamine has been used as a catalyst used for hardening and foaming when manufacturing a polyurethane elastomer It is hard to discover the effectiveness, and only resinification in a foam front face advances, therefore osmosis in the interior of foam of a steam is checked, and it becomes impossible however, for these catalysts to foam inside to what has low NCO% like the prepolymer used by this invention.

[0018] Moreover, in order to raise the manifestation of the catalyst effectiveness, when the addition of a catalyst is increased, it will become difficult for foaming to take place, and for air bubbles to free-passage-ize, and to form a non-foamed surface layer mostly also on a foam front face.

[0019] However, if the above-mentioned 2-pyrrolidone (alpha-pyrrolidone) was used, since it would become possible to make it foam and harden, without reacting with a steam very smoothly from a foam front face to the interior, and moreover making a surface layer free-passage-ize according to the catalyst effectiveness and solvent effect, it became clear that the fizz urethane elastomer sheet having waterproofness and moisture permeability of this invention could be created.

[0020] In this invention, after mixing the prepolymer and 2-pyrrolidone of the above-mentioned end NCO, this mixture can be formed in the shape of a sheet, and the approach by the well-known technique used for manufacture of polyurethane, for example, a mixing head with a churning child etc., can be adopted as a mixed approach in this case.

[0021] In addition, it is desirable that it is 100:5-100:30, and if the mixing ratio of a prepolymer and 2-pyrrolidone is less than 100:5, the catalyst effectiveness of 2-pyrrolidone will be hard to be demonstrated, and if it exceeds 100:30, the amount of deposits from the mixture of 2-pyrrolidone etc. will increase, and neither is desirable [the

mixing ratio of the prepolymer of the above-mentioned end NCO, and 2-pyrrolidone].

[0022] What is necessary is just to make it become desired thickness by adjusting the gap of the base material and knife in the equipment mentioned above, scattering the mixture concerned of base materials, such as a film system, a knitted fabric system, a textile-fabrics system, and a nonwoven fabric system, for example, taking the thickness of foaming and hardening into consideration, in order it is desirable to form in the shape of a sheet promptly and to form mixture in the shape of a sheet, after mixing the prepolymer and 2-pyrrolidone of the above-mentioned end NCO.

[0023] And the foaming polyurethane elastomer sheet of this invention can be obtained by contacting a steam into the sheet-like mixture obtained as mentioned above, and making it foam and harden. In addition, as for the time amount which stiffens [stiffen, and 40-100 degrees C of ambient temperature when contacting a steam are / time amount / 60-80 degrees C still more preferably, and it foams / time amount / to it] ambient atmosphere humidity, it is desirable that it is 4 - 18 minutes 90% or more.

[0024] in addition -- although adopting the conditions of high temperature, high humidity, and long duration is also considered in order to close foaming and hardening, if -- too much -- quantity -- if the front face of a foaming polyurethane elastomer sheet will become coarse if too tepid; and it becomes a thing inferior to appearance grace and a steam is contacted too much over long duration, productive efficiency will be inferior, therefore the above conditions are desirable.

[0025] The foaming polyurethane elastomer sheet of obtained this invention A sheet is the surface layer (it is not foaming) which is not foamed in one side at least. Even if it is foaming, the surface layer which has waterproofness substantially is meant, and the consistency specifically has the three or more 1.0 g/cm surface layer. By existence of this surface layer Waterproofness and moisture permeability are demonstrated, and in addition to a surface layer, since enough air bubbles as well as the conventional foaming polyurethane elastomer sheet exist, it also has cushioning properties.

[0026] As for the thickness of the foaming polyurethane elastomer sheet of this invention, it is desirable that it is 0.3-0.6mm that it is 0.3-1.5mm desirable still more preferably. Although it becomes easy to open the air bubbles of a foaming sheet for free passage and will become a-thing-near general elasticity foam if thickness exceeds 1.5mm, it is because the ERASU tick in which flexibility-has properties, such as increase, a high elasticity recovery factor, low expanding stress, and low expanding distortion, further, and the foaming sheet of soft aesthetic property can be obtained if flexibility is thinner than increase and 0.6mm as thickness becomes thinner than 1.5mm.

[0027] The foaming polyurethane elastomer sheet of this invention may be continuously formed by moving the above-mentioned base material. Namely, as shown in drawing 1, for example, the mixing head 6 which is the source of supply of the mixture of the above-mentioned organic poly isocyanate, the prepolymer of the end NCO obtained from polyol, and 2-pyrrolidone on the base material 5 which moves By making it reciprocate in the direction of a right angle to the direction to which a base material 5 moves, said mixture 1 can be scattered, a knife 4 can be placed in the migration direction of a base material 5 so that mixture 1 may become desired thickness, and the sheet-like mixture 2 of desired thickness can be continuously obtained by letting this pass.

[0028] And the foaming polyurethane elastomer sheet 3 of this invention is continuously manufactured by making it move into warming the steam is made full [warming / occur and] of the interior, and the humidification tub 7, hitting against a steam, and foaming and stiffening this sheet-like mixture 2.

[0029] The surface layer which is not foamed to the field which is not warmed and humidified, i.e., the field which was in contact with the base material 5, will be formed in the foaming polyurethane elastomer sheet 3 of obtained this invention.

[0030] Of course, as an approach of forming the foaming polyurethane elastomer sheet of this invention continuously, it is not limited to the above-mentioned approach and approaches other than this can be used.

[0031] Next, an example and the example of a comparison explain this invention still more concretely.

[0032] As an example 1 thru/or 5 and the example 1 of a comparison thru/or 3 organic poly isocyanate, Isonate 143L [the mixture of 4 and 4'-diphenylmethane diisocyanate and its carbodiimide denaturation object, the product made from Mitsubishi Kasei Dow-Jones, and a trade name] and PMPA (a Pori 3-methyl 1.5-pentenediol horse mackerel peat, molecular weight 2,000 [about], the number of functional groups = 2) were measured so that it might become NCO% shown in Table 1, and they were agitated at 80 degrees C of ambient temperature for 1 hour, and the prepolymer was compounded. After mixing and agitating the above-mentioned prepolymer and 2-pyrrolidone with a polyurethane elastomer casting machine so that it may become a mixing ratio 100:6, the coating machine was used, and mixture was cast in the shape of a sheet on the release paper so that it might become 0.2mm in coating thickness. Moved this sheet-like object for 4 minutes in warming and the heating layer of 70 degrees C of ambient temperature, and 95% of ambient atmosphere humidity, it was made to foam and harden, and the foaming polyurethane elastomer sheet of an example and the example of a comparison was obtained.

[0033] It measured [sheet / of the created example and the example of a comparison / foaming polyurethane

elastomer] about 100% expanding stress and 100% expanding distortion, the rate of elastic recovery, a water resisting property, and moisture vapor transmission whenever [appearance thickness, expansion ratio, fracture strength, and breaking extension] (in JIS-K7311 conformity). In addition, expanding stress and 100% expanding distortion were performed 100% in the same test condition as measurement of whenever [fracture strength and breaking extension], and the rate of elastic recovery asked for the rate of return trip stress to the outward trip stress in the time of 50% expanding in 100%S-S curve.

[0034] Moreover, glass fabrics were used for water pressure-proof as back-up material, it left it for 2 minutes, having poured [of 0.4kg/cm²] it, it carried out by checking the existence of leakage of water, and moisture vapor transmission was performed according to the "test method of a moistureproof packaging material" of JIS-Z0208 under 40 degrees C from a moisture permeation cup, and 90% of conditions. A measurement result is shown in Table 1.

[0035]

[Table 1]

	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 2	比較例 3
NCO%	3.2	4.0	4.8	5.6	6.4	7.2	8.0	8.8
見掛け厚み(mm)	0.311	0.376	0.461	0.511	0.587	0.662	0.798	1.209
発泡倍率	2.1	2.5	3.0	3.3	4.1	4.4	4.9	7.4
破断強力(kgf/5mm)	0.33	0.45	0.48	0.42	0.42	0.34	0.41	0.45
破断伸度(%)	712	618	513	463	405	363	272	243
100%伸長応力(kg/5mm)	0.10	0.11	0.14	0.15	0.14	0.15	0.25	0.28
100%伸長歪み(%)	6.3	3.8	3.8	3.8	6.6	7.5	11.3	13.0
弾性回復率	62.1	67.4	61.4	60.3	55.9	47.7	33.2	28.9
耐水圧	×	○	○	○	○	○	×	×
透湿度(g/m ² ・24hrs)	1000	1500	2000	2100	2300	2500	3100	3400
備考	硬化 不完全	良好	良好	良好	良好	弾性や や悪い	耐水圧 ×	耐水圧 ×

[0036] In addition, the quality of the water pressure-proof in Table 1 shows whether the non-foamed surface layer is formed.

[0037]

[Effect of the Invention] In addition to the description of cushioning properties, flexibility, and extensibility which the conventional fizz urethane elastomer sheet has, the sheet having moisture permeability can be offered by having a non-foamed surface layer at least in one side, having waterproofness.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-246695

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月14日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 8 J 9/02	C F F	C 0 8 J 9/02 C F F
B 3 2 B 5/18		B 3 2 B 5/18
25/04		25/04
27/40		27/40
C 0 8 G 18/24		C 0 8 G 18/24
審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 6 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願平10-348145	(71) 出願人	000004374 日清紡績株式会社 東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号
(22) 出願日	平成10年(1998)12月8日	(72) 発明者	古川 和樹 徳島県徳島市川内町中島635 日清紡績株 式会社徳島工場内
(31) 優先権主張番号	特願平9-356368	(74) 代理人	弁理士 小林 雅人 (外1名)
(32) 優先日	平9(1997)12月10日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 発泡体ポリウレタンエラストマーシート及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 クッション性を持つと共に、無発泡の表面層を有するために透湿性及び防水性を併せ持つ、発泡性ウレタンエラストマーシートを提供する。

【解決手段】 本発明は、有機ポリイソシアネートとポリオールより得られ、末端NCOでその遊離NCO%が3.5～7.5%のプレポリマーと、2-ピロリドンとを混合し、該混合物をシート状に形成した後、該シート状混合物に水蒸気を接触させ、発泡及び硬化させることにより得られるシートであり、該シートの少なくとも片側に無発泡の表面層を有することを特徴とし、又、本発明の製造方法は、有機ポリイソシアネートとポリオールより得られる末端NCOのプレポリマーと、2-ピロリドンとの混合物を、紙系、フィルム系、編布系、織布系又は不織布系等の基材上でシート状に形成した後、該シート状混合物に水蒸気を接触させ、発泡及び硬化させることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機ポリイソシアネートとポリオールより得られ、末端NCOでその遊離NCO%が3.5～7.5%のプレポリマーと、2-ピロリドンとを混合し、該混合物をシート状に形成した後、該シート状混合物に水蒸気を接触させ、発泡及び硬化させることにより得られるシートであり、該シートの少なくとも片側に無発泡の表面層を有することを特徴とする発泡ポリウレタンエラストマーシート。

【請求項2】 有機ポリイソシアネートが、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、又は、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートとそのカルボジイミド変性物との混合物である請求項1に記載の発泡ポリウレタンエラストマーシート。

【請求項3】 ポリオールが、官能基数＝2のジオールである請求項1に記載の発泡ポリウレタンエラストマーシート。

【請求項4】 ジオールが、その分子量が1,000～3,000のものである請求項3に記載の発泡ポリウレタンエラストマーシート。

【請求項5】 プレポリマーと2-ピロリドンとの混合比が100:5～100:30である請求項1に記載の発泡ポリウレタンエラストマーシート。

【請求項6】 発泡及び硬化させた後の厚みが0.3～1.5mmである請求項1に記載の発泡ポリウレタンエラストマーシート。

【請求項7】 有機ポリイソシアネートとポリオールより得られる末端NCOのプレポリマーと、2-ピロリドンとの混合物を、紙系、フィルム系、編布系、織布系又は不織布系等の基材上に供給してシート状に形成した後、該シート状混合物に水蒸気を接触させ、発泡及び硬化させることを特徴とする発泡ポリウレタンエラストマーシートの製造方法。

【請求項8】 上記シート状混合物を、有機ポリイソシアネートとポリオールより得られる末端NCOのプレポリマーと2-ピロリドンとの混合物の供給源に対して基材を相対的に移動させることにより、連続的に形成する請求項7に記載の発泡ポリウレタンエラストマーシートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は発泡ポリウレタンエラストマーシートに関し、更に詳しくは、その少なくとも片側に無発泡の表面層を有することを特徴とする発泡ポリウレタンエラストマーシートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より、発泡性ウレタンエラストマーシートは、柔軟性、伸長性等の特徴を持っていることで知られており、又、シート内部に気泡があるため、クッション性及び保温性を持っており、衣類等に利用される

ことも多い材料である。

【0003】 近年、衣類の分野では、透湿性及び防水性を持つ素材によるものが多く登場してきているが、これらの素材は布状体であるためにクッション性を持っておらず、クッション性を持たすためには、透湿性及び防水性と共にクッション性を持つ他の材料と組み合わせて使用する必要があった。

【0004】 発泡性ウレタンエラストマーシートは、上記のように気泡があるためにクッション性を持っているが、この気泡がシート両面につながっている（連通性である）ため、防水性はなく、従ってクッション材として利用されていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 発泡性ウレタンエラストマーシートの表面層（スキン層）が、防水性を持つようなほぼ無発泡の層であれば、透湿性を併せ持つことができるが、発泡性ウレタンエラストマーシートの製造には、シート表面に水蒸気を接触させることが必要であり、この際に表面にも気泡が発生することを避けられないため、このようなほぼ無発泡の表面層を持つ発泡性ウレタンエラストマーシートを作成することは困難であった。

【0006】 本発明は、上記のような従来技術の難点を解消し、クッション性を持つと共に、無発泡の表面層を有するために透湿性及び防水性を併せ持ち、衣類等の素材として好適な発泡性ウレタンエラストマーシート及びその製造方法を提供することを目的としてなされた。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記問題を解決するために本発明が採用した発泡性ウレタンエラストマーシートの構成は、有機ポリイソシアネートとポリオールより得られ、末端NCOでその遊離NCO%が3.5～7.5%のプレポリマーと、2-ピロリドンとを混合し、該混合物をシート状に形成した後、該シート状混合物に水蒸気を接触させ、発泡及び硬化させることにより得られるシートであり、該シートの少なくとも片側に無発泡の表面層を有することを特徴とし、又、本発明が採用した発泡性ウレタンエラストマーシートの製造方法の構成は、有機ポリイソシアネートとポリオールより得られる末端NCOのプレポリマーと、2-ピロリドンとの混合物を、紙系、フィルム系、編布系、織布系又は不織布系等の基材上でシート状に形成した後、該シート状混合物に水蒸気を接触させ、発泡及び硬化させることを特徴とする。

【0008】 尚、この明細書の本発明の説明における「無発泡の表面層」という語は、発泡していない、或いは、発泡していても実質的に防水性を持つ表面層を意味し、具体的には密度が1.0g/cm³以上の表面層であることを意味している。

【0009】

【発明の実施の形態】 以下、本発明について詳細に説明

する。

【0010】本発明で使用する末端イソシアネート (NC O) のプレポリマーを製造するための有機ポリイソシアネートは、脂肪族系、脂環式系、芳香族系及びこれらの混合系等のいずれのタイプのものであっても良いが、特に4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) 又はMDIとそのカルボジイミド変性物の混合物を使用することが、高弾性回復率、低伸長応力及び低伸長歪み等の特性を持つ、エラストック且つソフトな風合いの発泡シートを得ることができるという観点から好ましい。

【0011】又、本発明で使用する末端NCOのプレポリマーを製造するためのポリオールとしては、公知のもの、具体的には例えばポリエーテル系、ポリエステル系、ポリカプロラクタム系及びポリカーボネート系等のポリオールを使用することができるが、このポリオールは、官能基数が2であるジオールを使用することが好ましく、又、該ジオールはその分子量が1,000~3,000のものであることが好ましい。

【0012】上記のようなジオールが好ましい理由は、官能基数が2であるジオールを使用することにより、直

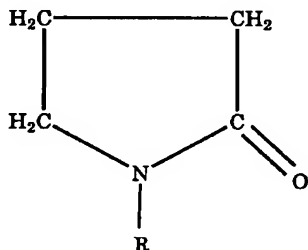
$$\text{NCO}\% = \frac{(\text{【有機ポリイソシアネートのモル数】} - \text{【ポリオールのモル数】}) \times \text{NCOの分子量}(42) \times 2}{\text{有機ポリイソシアネートの重量} + \text{ポリオールの重量}} \times 100$$

に従って上記有機ポリイソシアネートとポリオールとの混合重量比を算出し、両者を混合して反応させればよい。

【0015】上記プレポリマーを合成するときの雰囲気温度は、好ましくは40~100℃、更に好ましくは60~80℃であり、又、合成時間は、好ましくは1~24時間、更に好ましくは1~2時間である。

【0016】又、上記プレポリマーを合成後、添加剤として整泡剤、紫外線吸着剤、酸化防止剤又は反応調節剤等を、必要に応じて適宜に添加することもできる。一方、本発明で使用する2-ピロリドン (α -ピロリドン) は、式

【化1】



で示される化合物で、 ω -アミノ酸の分子内脱水物である。

【0017】通常、ポリウレタンエラストマーを製造するときに硬化及び発泡のために用いられる触媒としては、ジブチル錫ジラウレートのような金属触媒、或いは、トリエタノールアミンのようなアミン触媒が用いら

鎖状のプレポリマーの生成が可能となり、又、分子量が1,000~3,000ジオールを使用することにより、フレキシビリティに富んだソフトセグメントを形成し得るプレポリマーの生成が可能となり、やはり高弾性回復率、低伸長応力及び低伸長歪み等の特性を持つ、エラストック且つソフトな風合いの発泡シートを得ることができるからである。

【0013】本発明で使用する末端NCOのプレポリマーは、既知の方法に従い、上記有機ポリイソシアネートとポリオールとを反応させることにより合成することができるが、このプレポリマーにおける遊離NCO%は3.5~7.5%という範囲、好ましくは4.0~7.0%という範囲内であることが望ましい。なぜならば、NCO%が3.5%より低いと、プレポリマーと水蒸気を接触させても発泡、硬化が非常に遅くなり、又、7.5%より高いと、発泡倍率が高くなって表面層が連通化してしまうおそれがあるからである。

【0014】上記プレポリマーにおける遊離NCO%を3.5~7.5%という範囲とするには、例えば以下の式

【式1】

$$\text{NCO}\% = \frac{(\text{【有機ポリイソシアネートのモル数】} - \text{【ポリオールのモル数】}) \times \text{NCOの分子量}(42) \times 2}{\text{有機ポリイソシアネートの重量} + \text{ポリオールの重量}} \times 100$$

れてきたが、しかしながらこれらの触媒は、本発明で使用するプレポリマーのようにNCO%が低いものに対しては、その効果が発現しにくく、発泡体表面での樹脂化のみが進行してしまい、そのために水蒸気の発泡体内部への浸透が阻害され、内部が発泡できなくなる。

【0018】又、触媒効果の発現を高めるため、触媒の添加量を増加した場合は、発泡体表面でも発泡が起こってしまい、気泡が連通化してほぼ無発泡の表面層を形成することが困難になってしまう。

【0019】ところが、上記2-ピロリドン (α -ピロリドン) を用いると、その触媒効果と溶媒効果により、発泡体表面から内部まできわめて円滑に水蒸気と反応し、しかも表面層を連通化させることなく発泡、硬化させることが可能となるため、防水性及び透湿性を併せ持った本発明の発泡性ウレタンエラストマーシートを作成することができることが判明したのである。

【0020】本発明では、上記末端NCOのプレポリマーと2-ピロリドンを混合した後に、該混合物をシート状に形成するのであり、この際の混合方法としては、ポリウレタンの製造に用いられる公知の技術、例えば攪拌子を持つミキシングヘッド等による方法を採用することができる。

【0021】尚、上記末端NCOのプレポリマーと2-ピロリドンとの混合比は、100:5~100:30であることが好ましく、プレポリマーと2-ピロリドンとの混合比が100:5を下回ると2-ピロリドンの触媒効果が発揮されにくく、又、100:30を上回ると2-ピロリドンの混合物等

からの析出量が増加してしまい、いずれも好ましくない。

【0022】上記末端NCOのプレポリマーと2-ピロリドンとを混合した後は、速やかにシート状に形成することが望ましく、混合物をシート状に形成するには、例えばフィルム系、編布系、織布系、不織布系等の基材上に当該混合物を撒き、例えば発泡及び硬化の厚みを考慮しつつ、後述する装置における基材とナイフとの間隙を調節することにより、所望の厚みになるようにすればよい。

【0023】そして、上記のようにして得られたシート状混合物に水蒸気を接触させ、発泡及び硬化させることにより、本発明の発泡ポリウレタンエラストマーシートを得ることができる。尚、水蒸気を接触させるときの雰囲気温度は、40～100℃、更に好ましくは60～80℃であり、雰囲気湿度は90%以上、発泡及び硬化させる時間は4～18分であることが好ましい。

【0024】尚、発泡及び硬化を完全ならしめるためには、高温度、高湿度及び長時間の条件を採用することも考えられるが、あまりに高温過ぎると発泡ポリウレタンエラストマーシートの表面が粗くなって、外観品位に劣るものとなってしまい、又、あまりに長時間にわたって水蒸気を接触させると、生産効率が劣ることになってしまい、従って、上記のような条件が好ましいのである。

【0025】得られた本発明の発泡ポリウレタンエラストマーシートは、シートの少なくとも片側に無発泡の表面層（発泡していない、或いは、発泡していても実質的に防水性を持つ表面層を意味し、具体的には密度が1.0g/cm³以上の表面層）を有しており、この表面層の存在により、防水性及び透湿性を発揮するものであり、表面層以外には、従来の発泡ポリウレタンエラストマーシートと同様に十分な気泡が存在するため、クッション性をも有するものである。

【0026】本発明の発泡ポリウレタンエラストマーシートの厚さは、0.3～1.5mmであることが好ましく、更に、好ましくは0.3～0.6mmであることが好ましい。厚みが1.5mmを超えると、発泡シートの気泡が連通しやすくなり、一般的な軟質発泡体に近いものになってしまうが、厚みが1.5mmより薄くなればなるほど柔軟性が増し、0.6mmより薄いと更に柔軟性が増し、高弾性回復率、低伸長応力及び低伸長歪み等の特性を持つ、エラスティック且つソフトな風合いの発泡シートを得ることができるからである。

【0027】本発明の発泡ポリウレタンエラストマーシートは、上記基材を移動させることにより、連続的に形成してもよい。則ち、例えば図1に示すように、移動する基材5上で、上記有機ポリイソシアネートとポリオールより得られる末端NCOのプレポリマーと2-ピロリドンとの混合物の供給源であるミキシングヘッド6を、基材5の移動する方向に対して直角方向に往復運動させることにより前記混合物1を撒き、基材5の移動方向に、

混合物1が所望の厚みになるようにナイフ4を置き、ここを通すことにより連続的に所望の厚みのシート状混合物2を得ることができる。

【0028】そして、このシート状混合物2を、内部に蒸気を発生、充填させている加温、加湿槽7内に移動させて水蒸気に当て、発泡及び硬化させることにより、本発明の発泡ポリウレタンエラストマーシート3を連続的に製造するのである。

【0029】得られた本発明の発泡ポリウレタンエラストマーシート3には、加温、加湿されない面、即ち基材5に接していた面に、無発泡の表面層が形成されることになる。

【0030】もちろん、本発明の発泡ポリウレタンエラストマーシートを連続的に形成する方法としては、上記方法に限定されることはなく、これ以外の方法を用いることができる。

【0031】次に実施例及び比較例によって本発明を更に具体的に説明する。

【0032】実施例1乃至5及び比較例1乃至3
有機ポリイソシアネートとしてIsonate 143L [4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートとそのカルボジイミド変性物の混合物、三菱化成ダウ（株）製、商品名]とPMPA（ポリ3-メチル1.5-ペンタンジオールアジペート、分子量約2,000、官能基数=2）を、表1に示したNCO%となるように計量し、雰囲気温度80℃にて1時間攪拌してプレポリマーを合成した。上記プレポリマーと2-ピロリドンとを、混合比100:6となるようにポリウレタンエラストマー注型機により混合、攪拌した後、コーティングマシンを用い、塗工厚さ0.2mmとなるように離型紙上で混合物をシート状に成型した。このシート状物を、雰囲気温度70℃、雰囲気湿度95%の加温、加熱層中で4分間移動させて発泡及び硬化させ、実施例及び比較例の発泡ポリウレタンエラストマーシートを得た。

【0033】作成した実施例及び比較例の発泡ポリウレタンエラストマーシートについて、見掛け厚み、発泡倍率、破断強力及び破断伸度（共にJIS-K7311準拠）、100%伸長応力及び100%伸長歪、弾性回復率、耐水性、透湿度について測定した。尚、100%伸長応力、100%伸長歪は、破断強力、破断伸度の測定と同じ試験条件にて行い、弾性回復率は、100%-Sカーブにおける50%伸長時での往路応力に対する復路応力の割合を求めた。

【0034】又、耐水圧は、バックアップ材としてガラスクロスを使用し、0.4kg/cm²の水圧をかけて2分放置し、漏水の有無を確認することにより行い、透湿度は、JIS-Z0208の「防湿包装材料の試験方法」に従い、透湿カップによる40℃、90%の条件下で行った。測定結果を表1に示す。

【0035】

【表1】

	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 2	比較例 3
NCO%	3.2	4.0	4.8	5.6	6.4	7.2	8.0	8.8
見掛け厚み(mm)	0.311	0.376	0.461	0.511	0.587	0.662	0.798	1.209
発泡倍率	2.1	2.5	3.0	3.3	4.1	4.4	4.9	7.4
破断強力(kgf/5mm)	0.33	0.45	0.48	0.42	0.42	0.34	0.41	0.45
破断伸度(%)	712	618	513	463	405	363	272	243
100%伸長応力(kg/5mm)	0.10	0.11	0.14	0.15	0.14	0.15	0.25	0.28
100%伸長歪み(%)	6.3	3.8	3.8	3.8	6.6	7.5	11.3	13.0
弾性回復率	62.1	67.4	61.4	60.3	55.9	47.7	33.2	28.9
耐水圧	×	○	○	○	○	○	×	×
透湿度(g/m ² ・24hrs)	1000	1500	2000	2100	2300	2500	3100	3400
備考	硬化 不完全	良好	良好	良好	良好	弾性や や悪い	耐水圧 ×	耐水圧 ×

【0036】尚、表1における耐水圧の良否は、無発泡の表面層が形成されているか否かを示すものである。

【0037】

【発明の効果】従来の発泡性ウレタンエラストマーシートが持つ、クッション性、柔軟性、伸長性という特徴に加え、少なくとも片面に無発泡の表面層を持つことにより、防水性を持ちつつ透湿性を併せ持つシートを提供することができる。

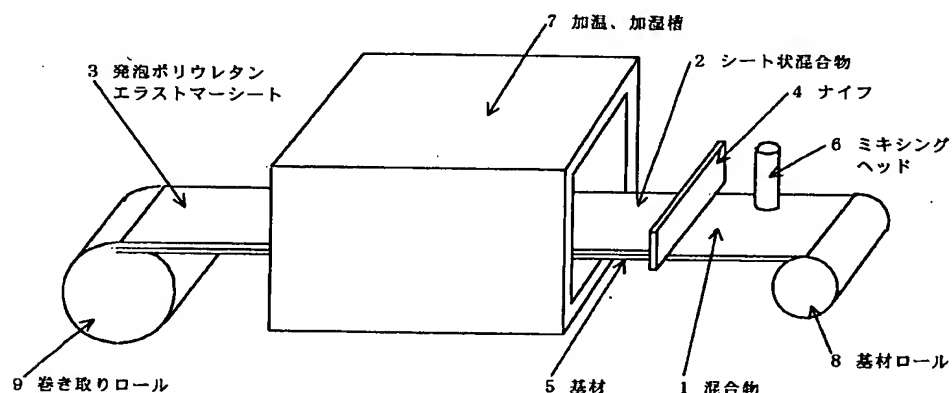
【図面の簡単な説明】

【図1】発泡ポリウレタンエラストマーシート製造装置の一例である。

【符号の説明】

- 1 混合物
- 2 シート状混合物
- 3 発泡ポリウレタンエラストマーシート
- 4 ナイフ
- 5 基材
- 6 ミキシングヘッド
- 7 加温、加湿槽
- 8 基材ロール
- 9 巻き取りロール

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成 1 0 年 1 2 月 1 1 日

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 発泡体ポリウレタンエラストマーシート及びその製造方法

【手続補正書】

【提出日】平成 1 1 年 1 月 1 8 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 9

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 0 2 9】得られた本発明の発泡ポリウレタンエラストマーシート 3 には、加温、加湿される面に無発泡の表面層が形成されることになる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

C 0 8 K 5/16

C 0 8 L 75/04

F I

C 0 8 K 5/16

C 0 8 L 75/04

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.